

⑫ 特 許 公 報 (B 2)

昭63-14748

⑮ Int. Cl.⁴

C 09 D 3/72

識別記号

P HW

庁内整理番号

7224-4J

⑭ 公告 昭和63年(1988)4月1日

発明の数 1 (全8頁)

⑭ 発明の名称 ポリウレタン系エマルジョン被覆材組成物

⑯ 特 願 昭55-146812

⑰ 公 開 昭57-70160

⑱ 出 願 昭55(1980)10月22日

⑲ 昭57(1982)4月30日

⑳ 発 明 者 五 味 正 東京都福生市熊川1691-14
㉑ 発 明 者 川 上 八 十 太 東京都世田谷区松原1-22-6
㉒ 発 明 者 島 田 繁 東京都北区王子6丁目2番30号 保土谷化学工業株式会社
中央研究所内
㉓ 発 明 者 黒 田 顕 東京都北区王子6丁目2番30号 保土谷化学工業株式会社
中央研究所内
㉔ 出 願 人 ユーホーケミカル株式 東京都中央区八丁堀2丁目30番17号
会社
㉕ 出 願 人 保土谷化学工業株式会 東京都港区虎ノ門1丁目4番2号
社
㉖ 代 理 人 弁理士 中 村 稔 外3名
審 査 官 上 野 修

1

2

⑳ 特許請求の範囲

1 ポリウレタン系エマルジョンに対し
一般式



(式中、A、A'は同一でも異なつてもよく、炭素数1~8の炭化水素基または炭素数1~4のアシル基または水素原子であり、Rは炭素数2~4のアルキレン基、nは1~3の整数である)で表わされるオキシアルキレングリコール誘導体を含有することを特徴とするポリウレタン系エマルジョン被覆材組成物。

㉑ 発明の詳細な説明

本発明はポリウレタン系エマルジョンに特定のオキシアルキレングリコール誘導体を添加したポリウレタン系エマルジョン被覆剤組成物に関する。

水性ポリウレタン系エマルジョンは、軟質から硬質の皮膜を自由に造ることができ、用途により使い分けられる。しかしながら、硬質の水溶性ポリウレタン系エマルジョンは高い皮膜形成温度を有するため、常温では皮膜を形成せず粉末化してし

まう。特に屋内外の床、壁、外壁等に塗布し材質の保護と美観を有する被覆材は、塗布後早期硬度の立ち上がりが必要とする。しかしながら硬質樹脂を用いるため最低皮膜形成温度(以下単にM・F・Tという)も5℃~80℃となり、常温又は低温では皮膜形成ができない。

このような場合融合剤を用いてポリウレタン系エマルジョンのM・F・Tを低下させ、常温又は低温で皮膜形成能を有し、且つ皮膜形成後の皮膜は硬質の強靱な皮膜であることが望ましい。しかしながら融合剤の選定をあやまると耐久性、耐洗剤性、耐汚染性の低下を招く。たとえば、水溶性の融合剤を多量を使用しM・F・Tを低下させても、耐水性、耐洗剤性の劣化を生ずる。さらに乾燥速度が遅いので硬度の早期立上がりが得られず耐汚染性の低下等の欠陥を生ずる。

このように、ポリウレタン系エマルジョンに対する融合剤の選定には充分な吟味を必要とし、出来うるならばポリウレタン系エマルジョンの性能を損うことのない融合剤を用いることが必要であり、融合剤は下記の性能を有することが必要であ

る。

- 1 最少量の融合剤で最大限M・F・Tを低下させる。(多量の融合剤を用いてM・F・Tを低下させると耐水性、耐洗剤性の欠点を生ずるばかりでなく、皮膜の軟化及び早期硬度の遅れから耐久性にも難点を生ずる。)
- 2 融合剤は室温において揮発性がよいこと。(高沸点融合剤を用いると、皮膜形成後も皮膜中にこの融合剤が残存し、上記1と同様な欠点を生ずる。)
- 3 塗布する材質に対し損傷を与えるような溶剤、例えばベンゼン、トルエン、キシレン及び塩素系等は避けるべきである。
- 4 可塑的効果を特に有するD・B・P、2-ピロリドン、ε-カプロラクタムの如き融合剤は、ポリウレタンを軟化させるため避けるべきである。
- 5 人体の安全に危険あつたり、臭気の強い融合剤は避けるべきである。

このように、ポリウレタン系エマルジョンに対する融合剤の検索は、上記1～5すべての性能を満足できうるものでなければならない。

本発明者らは、ポリウレタンエマルジョンに対して最適な融合剤を鋭意検討した結果本発明を完成したものである。

すなわち本発明は、ポリウレタン系エマルジョンに対し、

一般式



(式中、A、A'は同一でも異なつてもよく、炭素数1～8の炭化水素基または炭素数1～4のアシル基または水素原子であり、Rは炭素数2～4のアルキレン基、nは1～3整数である)で表わされるオキシアルキレン誘導体を含有することを特徴とするポリウレタン系エマルジョン被覆材組成物である。

本発明において使用されるオキシアルキレングリコール誘導体は一般式A-O-(RO)_nA'で示され、沸点は80～270℃の範囲内、好ましくは100～250℃の範囲内のものである。例えばAまたはA'としては水素原子またはメチル、エチル、プロピル、n-ブチル、ペンチル、イソペンチル、ベンジル、メチルベンジル、エチルベンジルなどのC₁～C₈の炭化水素基、ホルミル、アセチル、

プロピオニルなどのアシル基であり、Rとしてはエチレン、プロピレンなどのC₂～C₄のアルキレン基であり、具体的な化合物の例としては下記のものが挙げられる。

- 5 エチレングリコール、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテルプロピオネート、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、
- 10 プロピレングリコール、プロピレングリコールモノn-ブチルエーテル、プロピレングリコール・n-ブチル・メチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールメチルエーテルアセテートなどのそれぞれ単独または2種以上の混合物である。本発明の融合剤であるオキシアルキレングリコール誘導体で特に好ましいものはジエチレングリコール誘導体およびジプロピレングリコール誘導体である。

本発明の組成物に於て用いられるオキシアルキレングリコール誘導体は前記一般式で示される化合物であり、上記例示の化合物のみに限定されるものでないことは勿論である。

本発明で使用されるオキシアルキレングリコール誘導体の添加量は室温もしくは低温で連続皮膜を形成するに足る量より決められ、ポリウレタン系エマルジョン固形分に対して1～70%重量部、好ましくは5～40%重量部の範囲内で使用される。

なお本発明においては、融合剤を添加しポリウレタン系エマルジョンに含有させる時期は、ポリウレタン系エマルジョンの生成反応の際に添加するのではなく、生成したポリウレタン系エマルジョンに添加配合する。

又本発明で融合剤を添加するポリウレタン系エマルジョンは常法により製造された硬質のポリウ

レタン系エマルジョンならば何れも使用することができ、後記する(a), (b), (c)の製造例に限定されるものではない。

* なお本発明者らはオキシアルキレングリコール誘導体以外の融合剤としてアルコール系統の化合物も検討した。以下にそれらの結果を表記する。

表 1 ポリウレタンエマルジョン(注1)に対する融合剤の性能評価

	融 合 剤 種 類	室温における揮発性	可塑化効果	皮膜形成性に及ぼす効果		融合剤としての総合評価
				M・F・T(注2)	評価	
本発明に係る融合剤	ジエチレングリコールモノメチルエーテル	○	○	14	○	○
	〃 モノエチルエーテル	○	○	12	○	○
	〃 モノブチルエーテル	○	○	12	○	○
	〃 ジメチルエーテル	○	○	8	○	○
	〃 ジエチルエーテル	○	○	10	○	○
	ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート	○	○	2	○	○
	ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート	○	○	3	○	○
	エチレングリコールモノメチルエーテル	○	○	24	△	△
	〃 モノブチルエーテル	○	○	22	△	△
	〃 ジエチルエーテル	○	○	25	△	△
	エチレングリコール	○	○	23	△	△
	ジプロピレングリコールモノメチルエーテル	○	○	17	○	○
	〃 モノエチルエーテル	○	○	15	○	○
	プロピレングリコール	○	○	20	△	△
参考例としての融合剤	テキサノール	×	×	20	△	×
	N-メチル-2-ピロリドン	△	×	12	○	×
	2-ピロリドン	×	×	14	○	×
	ジブチルフタノート	×	×	18	○	×
	メタノール	○	○	36	×	×
	エタノール	○	○	36	×	×
	ブタノール	○	○	35	×	×
	ブランク	—	—	37	—	—

(注1) 後記する製造例(a)で得られるポリウレタンエマルジョン

(注2) ポリウレタンエマルジョンの固形分100部に対し、各融合剤を10部添加したときのM・F・T

本発明はポリウレタン系エマルジョンに対する融合剤としては最少量で最高の融合効果を発揮するものを配合した新規のポリウレタン系エマル

ジョン被覆材組成物である。殊に本発明組成物の強靱な皮膜は、耐摩耗性、耐水性、耐洗剤性、密着性等耐久性に優れ、屋内外の床、壁、外壁等の

プラスチック、木材、石材、陶磁器、コンクリート等あらゆる材質に使用できる万能型エマルジョン被覆材組成物である。

たとえば硬質ポリウレタン系エマルジョンをフロー用被覆材に応用した場合、ブラックヒールマーク性の改良及び光沢性、レベリング性効果の向上をさらに考慮した場合、合成ワックス、天然ワックス及び低分子量アルカリ可溶性レジン

の1種又は2種以上を必要に応じて加えることができる。また、高湿度、低温度時の乾燥速度が遅い場合、被塗布物を損傷せず、低沸点で人体に対して毒性の低い溶剤（例えば、エタノール、イソプロピルアルコール等）を添加することも可能である。

このように本発明組成物は、硬質ポリウレタン系エマルジョン被覆材としては常温、低温を問わず可塑的効果の少ない揮発可能な融合剤を使用し、数々の優れた性能を有し、今日までのエマルジョン系被覆材としてはなし得なかつた、あらゆる材質に使用可能な硬質ポリウレタン系エマル

ジョン被覆材組成物を完成したのである。以下実施例に従って本発明を具体的に説明する。なお文中に表示した部は重量部である。M・F・Tの測定は日本理学工業(株)製の熱勾配試験装置を使用して行なつた。まずポリウレタンエマル

ジョンの製造例から説明する。

ポリウレタンエマルジョン製造例
(a) 平均分子量400、OH価280のポリオキシプロピレングリコール200部を1mmH₂O、100℃で減圧脱水した後、温度を40℃まで下げてトリレンジイソシアネートを245.1部添加し、70℃で3時間反応させた。ついで1, 6-ヘキサジオール21.1部、平均分子量400、OH価421のポリオキシプロピレントリオール400部と無水マレイン酸98部とより合成したハーフエステル化合物（OH価224、酸価112）101.4部およびメチルエチルケトン100.0部を添加し、窒素気流下で70℃、4時間反応させ、NCO含有率6.56%のカルボキシル基を含有するイソシアネート末端プレポリマーを得た。このプレポリマーを70℃に保持し、水酸化ナトリウム7.4部を含有する水溶液975部中へホモミキサーで混合しながら注入し乳化したところ乳白色のポリウレタンエ

マルジョンが生成した。得られたポリウレタンエマルジョン中のメチルエチルケトンを減圧下で留去した後、水を添加し固形分を25%に調整したところ、M・F・Tは37℃、粘度は10cps/20℃、pHは6.9であつた。

(b) 製造例(a)と同一のカルボキシル基を含有するプレポリマーを製造するに際し、メチルエチルケトン100.0部の代りにジエチレングリコールジメチルエーテル42.7部を添加して行なつた。ついで、このプレポリマーを80℃に保持し、水酸化ナトリウム7.4部を含有する水溶液1032部中へホモミキサーで混合しながら注入、乳化したところ、乳白色のポリウレタンエマルジョンが生成した。水を添加し固形分を25%に調整したところ、M・F・Tは21℃、粘度は12cps/20℃、pHは7.0であつた。

(c) 平均分子量400、OH価280のポリオキシプロピレングリコール200部、トリレンジイソシアネート183.8部から製造例1と同様にしてイソシアネート末端プレポリマーを製造し、これにジメチロールプロピオン酸24.3部を添加し、85℃で3時間反応させ、NCO含有率7.69%のカルボン酸を含有するイソシアネート末端プレポリマーを得た。このプレポリマーを85℃に保持し、水酸化ナトリウム7.2部、エチレンオキシドの付加モル数が40のポリオキシエチレンノニルフエノールエーテル8.1部を含有する水溶液1003部中へホモミキサーで混合しながら注入し、乳化させた。得られたポリウレタンエマルジョンの固形分を25%に調整したところ、その性状はM・F・T23℃、粘度13cps/20℃、pH7.1であつた。

実施例

製造例(a), (b), (c)のポリウレタンエマルジョンを主原料として使用したポリウレタン系エマルジョン被覆材組成物を表2に示す。

実施例1～6はポリウレタンエマルジョン単独の被覆材組成物であり、実施例7～18は低分子量アルカリ可溶性樹脂、ポリエチレンワックスエマルジョンとの併用系によるポリウレタン系エマルジョン被覆材組成物である。また各処法における本発明に係る融合剤であるオキシアルキレングリコール誘導体の有無における皮膜形成能を表3に示し、被覆材として性能試験評価を表4に示す。

表

2

原料名	実施例	1	2	3	4	5	6	7	8	9
ポリウレタンエマルジョンポリマー (25%sol-)	(a)	100	100					90	90	
//	(b)			100	100					90
//	(c)					100	100			
SMA2625A(25%)(注1)								10	10	10
Poly-EM-40(25%)(注2)										
エチレングリコールモノメチルエーテル			7.5							
ジエチレングリコールモノエチルエーテル					3					
ジエチレングリコールジエチルエーテル							3			
ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート									6	
エチレングリコール										
N-メチル-2ピロリドン										
トリブトオキシエチルフォスフェート		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
メガファックF-120(注3)		0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01

原料名 \ 実施例	10	11	12	13	14	15	16	17	18
ポリウレタンエマルジョンポリマー (25%sol-)				90	90				
// (b)	90					90	90		
// (c)		90	90					90	90
SMA2625A(25%)(注1)	10	10	10						
Poly-EM-40(25%)(注2)				10	10	10	10	10	10
エチレングリコールモノメチルエーテル							4		
ジエチレングリコールモノエチルエーテル					6				
ジエチレングリコールジエチルエーテル			2						
ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート	2								
エチレングリコール	1		1				1		
N-メチル-2ピロリドン									3
トリブトキシエチルフォスフェート	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
メガファックF-120(注3)	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01

(注1) 米国アルコ・ケミカル社製のスチレン-無水マレイン酸の酸価220、分子量1900のアルカリ可溶性樹脂

(注2) 米国ローム&ハース社製のポリエチレンワックスエマルジョン

(注3) 大日本インキ製のプロセス系界面活性剤

〈試験法〉

皮膜形成の観察

(i) 実施例1～18で得られた組成物を直径95mmのフラット・シャーレに5mlづつとり、温度5℃、20℃、関係湿度50%の条件下で乾燥して厚さ0.18mmの皮膜を造り、その皮膜状態を観察し試験した。

表 3 ポリウレタン系エマルジョン
被覆材組成物の皮膜形成能

実施例 \ 観察試験評価	皮膜の状態	
	5℃	20℃
1	×	×
2	○	○

30

35

40

観察試験評価 \ 実施例	皮膜の状態	
	5℃	20℃
3	×	×～△
4	○	○
5	×	×～△
6	○	○
7	×	×
8	○	○
9	×	×～△
10	○	○
11	×	×～△

13

実施例	観察試験評価	皮膜の状態	
		5℃	20℃
12		○	○
13		×	×
14		○	○
15		×	△
16		○	○
17		×	△
18		○	○

(評価)

- 透明で均一な弾力性のある強靱な皮膜
 △ 弾力性がなく、もろい皮膜
 × 皮膜形成せず、ひび割れ又は粉末化する

実施例18は本発明以外の融合剤使用の場合であるが、皮膜はベト付き耐汚染性等において欠点がある。

14

(ロ) 床用被覆材として使用したときの性能評価各試験法はASTM規格に準ずる

1 レベリング性

5 ASTM規格D1436-64の塗布試験法に準じて塗布した後、乾燥皮膜の均一性を調べる。

2 光沢性 ASTM規格 D1455-64

3 再塗布性 ASTM規格 D3153-72

4 耐水性 ASTM規格 D1973-74

10 5 耐洗剤性 ASTM規格 D3207-73

6 耐ブラック・ヒール・マーク性

ASTM規格 D2869

7 耐スカッフマーク性耐ブラック・ヒール・マーク性試験法に準ずる。

15 8 耐ガソリン性 耐久性試験法に準ずる。

9 耐摩耗性 耐ブラック・ヒール・マーク試験法に準ずる。

上記試験法により行なった各種試験の結果及び測定評価した各種性能を表4に示す。

表4 ポリウレタン系エマルジョン被覆材粗成物を床用被覆材として応用したときの各種性能評価

性能	実施例	1	2	3	4	5	6	7	8	9
レベリング性		⊗	◎~○	△	◎~○	△	◎~○	⊗	◎	○
光沢性		⊗	◎	△~×	◎	△~×	◎	⊗	◎	△~×
再塗布性		⊗	◎	△~×	◎	△~×	◎	⊗	◎~○	△~×
耐水性		⊗	◎	×	◎	×	◎	⊗	○	×
耐洗剤性		⊗	◎	×	◎	×	◎	⊗	○	×
耐ブラックヒールマーク性		⊗	◎	×	◎	×	◎	⊗	◎	×
耐スカッフマーク性		⊗	◎	△~×	◎		◎	⊗	◎~○	△~×
耐ガソリン性		⊗	◎	×	◎	×	◎	⊗	◎~○	×
耐摩耗性		⊗	◎	×	◎	×	◎	⊗	○	×

15

16

性能 \ 実施例	10	11	12	13	14	15	16	17	18
レベリング性	◎	○	◎	⊗	◎～○	○～△	◎～○	○～△	◎～○
光沢性	◎	△	◎	⊗	◎	△	◎	△	◎
再塗布性	◎～○	△	◎～○	⊗	◎	○～△	◎	○～△	△
耐水性	○	×	○	⊗	◎～○	×	◎～○	×	×
耐洗剤性	○	×	○	⊗	◎～○	×	◎～○	×	×
耐ブラックヒールマーク性	○	×	◎～○	⊗	◎	△	◎	△	×
耐スカッフマーク性	○	×	○	⊗	◎～○	△	◎～○	△	×
耐ガソリン性	○	×	○	⊗	◎～○	×	◎～○	×	×
耐摩耗性	○	×	○	⊗	◎	×	◎	×	×

(評価) ◎ ○ △ × ⊗ 皮膜形成せず性能評価出来ない
 優 ← → 劣